Chapter 14

Chemical Equilibrium

 # Physical equilibrium: Equilibrium between two phases of the same substance.

* الاتزان بين حالتين فيزيائيتين لنفس المادة .

ex: → $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$

 # Chemical equilibrium:

* **Equilibrium:** is a state in which there are no observable changes as time goes by

* يعني الحالة اللي بكون فيها تغيرات ملحوظة مع مرور الوقت .

* Rules of chemical equilibrium *

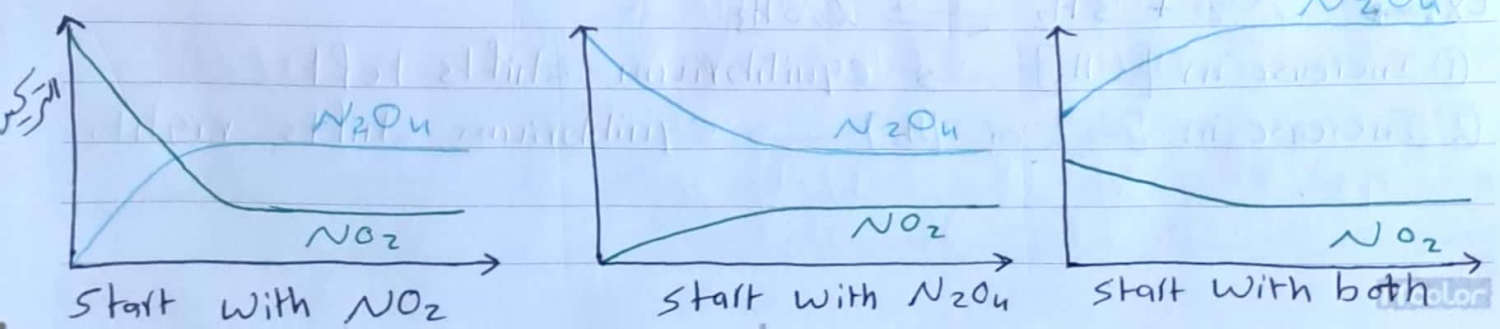
1. The rates of the forward and reverse reactions are equal.

* يعني سرعة التفاعل الأمامي تساوي سرعة التفاعل العكسي .

2. The Concentrations of the reactants and Products remain Constant.

* يعني لما نصل لمرحلة يثبت فيها تراكيز كل من المتفاعلات والنواتج .

$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Law of mass reaction: For a reversible reaction at equilibrium and constant temperature, a certain ratio of reactant and product concentrations has a constant value K "The equilibrium constant"

* يعني في تفاعل عكسي، في حالة الاتزان ودرجة حرارة ثابتة يوجد نسبة ثابتة بين تركيز المتفاعلات والنواتج يسمى ثابت الاتزان ويرمز له بالرمز K.

ملاحظة: لا يتغير ثابت الاتزان إلا بتغير درجة الحرارة.

#Writing Equilibrium Constant expressions#

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}$$

ثابت الاتزان = تراكيز النواتج / تراكيز المتفاعلات

*Note: Equilibrium Constant is a dimensionless Unit.

$K > 1$ → [النواتج] > [المتفاعلات]

$K < 1$ → [النواتج] < [المتفاعلات]

$K >> 1$ → reaction lies to the right.

$K << 1$ → reaction lies to the left.

* لو كان ثابت الاتزان أكبر بكتير من واحد، يعني التفاعل يتجه نحو اليمين وتركيز النواتج بيكون أكبر من المتفاعلات.
* لو كان ثابت الاتزان أقل بكتير من واحد، يعني التفاعل يتجه نحو اليسار وتركيز المتفاعلات أكبر من النواتج.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

#Question: $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_2$

at equilibrium, it was found that $[NO] = 0.054\ M$, $[O_2] = 0.127\ M$, $[NO_2] = 15.5\ M$. What is the equilibrium constant?

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 * [O_2]^1} = \frac{(15.5)^2}{(0.054)^2 * (0.127)^1}$$

$$\therefore K = 6.48 * 10^5 \ \#$$

Homogeneous equilibrium

→ All reacting species are in the same phase.

← يعني "التفاعلات + النواتج" الموجودة في الحالة الفيزيائية.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$ ← باستخدام التراكيز

$K_p = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$ ← باستخدام الضغوط

K_p ← فقط بتستخدم في حالة كل المكونات غازات (g).

*Question: The equilibrium constant K_p for this reaction: $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ is 1.05 at 250°C. If the equilibrium partial pressure of PCl_5 and PCl_3 are 0.875 atm & 0.463 atm respectively, what is the equilibrium partial pressure of Cl_2 at the same temperature?

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} * P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} \Rightarrow P_{Cl_2} = \frac{K_p * P_{PCl_5}}{P_{PCl_3}}$$

$$= \frac{1.05 * 0.875}{0.463} = 1.98\ atm \ \#$$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

في معظم الحالات $K_c \neq K_p$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn = moles of gaseous Products − moles of gaseous reactants.

* فرق مولات الغاز في النواتج عن المتفاعلات.

When does $K_c = K_p$?

→ When $\Delta n = 0$

* تتساوى قيمة K_p مع K_c إذا كان فرق مولات الغازات بين المتفاعلات والنواتج يساوي صفر

*** Question:** For the following reaction at 25°C, $K_c = 3 * 10^5$, what is K_p?

$\Delta n = 4 - 5 = -1$

$$2H_2S_{(g)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(g)} + 2SO_{2(g)}$$

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$

* $R = 0.0821$, * $T = 25 + 273 = 298$ Kelvin

* $K_c = 3 * 10^5$

$\therefore K_p = (3 * 10^5) * (0.0821 * 298)^{-1} = 1.2 * 10^4$ atm

#

 # Question: For the gaseous system:

$$2H_2S + 3O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2SO_2$$

How is K_p related to K_c at a given temperature.

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ $\quad \Delta n = 4 - 5 = -1$

$K_p = K_c (RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT}$

$\therefore K_c = (RT) K_p \Rightarrow K_p$ Less than K_c

ممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

/ /

Question: The equilibrium concentrations for the reaction between Carbon monoxide and molecular chlorine to form $COCl_2$ at 74°C are $[CO] = 0.012\,M$, $[Cl_2] = 0.054\,M$ $[COCl_2] = 0.14\,M$. Calculate the equilibrium constant K_c and K_p.

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_2$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO] * [Cl_2]} = \frac{0.14}{0.012 * 0.054} = 216.05$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$T = 273 + 74 = 347$ Kelvin, $R = 0.0821$, $\Delta n = 1 - 2 = -1$

$$K_p = 216.05 * (0.0821 * 347)^{-1} = 7.6$$

Question: The equilibrium constant K_p for the reaction

$$2\,NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

is 158 at 1000 K. What is the equilibrium pressure of O_2 if the $P_{NO_2} = 0.4$ atm, $P_{NO} = 0.27$ atm?

$K_p = 158$, $T = 1000$ Kelvin, $R = 0.0821$

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 * P_{O_2}}{P_{NO_2}^2}$$

$$\therefore P_{O_2} = \frac{K_p * P_{NO_2}^2}{P_{NO}^2}$$

$$= \frac{158 * (0.4)^2}{(0.27)^2} = 346.776 \text{ atm}$$

#

Mcolor

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Heterogeneous equilibrium

⇒ Reactants & Products are in different phases.
← يعني النواتج والتفاعلات ليست بنفس الحالة الفيزيائية.

ex $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$K_c = [CO_2]$, $K_p = P_{CO_2}$ في هاي الحالة ←

Note → P_{CO_2} doesn't depend on the amount of $CaCO_3$ or CaO.

Note → The concentration of solids & Pure liquids are not included in the expression for the equilibrium constant.

Questions\ Write expressions for K_c & K_p if applicable, for the following reversible reactions at equilibrium:

$HF_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$

$K_c = \frac{[H_3O^+] * [F^-]}{[HF]}$, K_p ✗

$CH_3COOH_{(aq)} + C_2H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O_{(l)}$

$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH] * [C_2H_5OH]}$, K_p ✗

$UC_4O_{(s)} + CH_{4(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + UC_4S_{(s)} + 2H_2O_{(g)}$

$K_c = \frac{[CO_2][H_2O]^2}{[CH_4]}$ | $K_p = \frac{P_{CO_2} * P_{H_2O}^2}{P_{CH_4}}$

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$(NH_4)_2Se_{(s)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + H_2Se_{(g)}$

- $K_c = [NH_3]^2 * [H_2Se]$ ، - $K_p = P_{NH_3}^2 * P_{H_2Se}$

$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

- $K_c = [Ag^+] * [Cl^-]$ ، - K_p X "فشر غازات"

$P_{4(s)} + 6Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 4PCl_{3(\ell)}$

- $K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$ ، - $K_p = \frac{1}{P_{Cl_2}^6}$

Multiple equilibria

* إذا كان التفاعل عبارة عن مجموع تفاعلين أو أكثر.

ex: →

$A + B \rightleftharpoons C + D \Rightarrow K_1$

$C + D \rightleftharpoons E + F \Rightarrow K_2$

$A + B \rightleftharpoons E + F \rightarrow K_c$

$$K_c = K_1 * K_2$$

K_1 → equilibrium Constant for the first reaction

K_2 → equilibrium Constant for the second reaction.

K_c → equilibrium Constant for the overall reaction.

Look who we are
We are the dreamers
We'll make it happen
Cause we believe it ♥...

Mcolor

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

When the equation for a reversible reaction is written in the opposite direction, the equilibrium constant becomes the reciprocal of the orginal one.

إذا كُتبت معادلة التفاعل العكسي بالاتجاه الآخر، يعني أصبحت المتفاعلات نواتج والنواتج متفاعلات، عندها يتم قلب ثابت الاتزان

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \qquad K' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K}$$

 # Question: Writhe the equilibrium constant expression for the reactions:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad K_1 = \frac{[NH_3]^2}{[N]_2 * [H_2]^3}$$

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} \qquad K_2 = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}} * [H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$\frac{1}{3}N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}NH_{3(g)} \qquad K_3 = \frac{[NH_3]^{\frac{2}{3}}}{[N_2]^{\frac{1}{3}} * [H_2]}$$

* من السؤال السابق نلاحظ أن:

$K_1 = K_2^{\,2}$ ، $K_2 = K_3^{\,\frac{3}{2}}$

We will
Cause
We can

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

Chemical Kinetics & Chemical equilibrium

* $A + 2B \underset{K_r}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} AB_2$

K_f :→ The rate constant of forword reaction.
K_r :→ The rate Constant of reverse reaction.

$$K_c = \frac{K_f}{K_r}$$

* Reaction Quotient (Q_c) :

↳ is Calculated by substituting the initial concentrations of the reactants and Products into the equilibrium Constant K_c expression.

← نفس قانون (K_c) ولكن باستخدام التراكيز الأولية لكل من النواتج والمتفاعلات .

$Q_c > K_c$ → System Proceeds from right to left
* يتجه التفاعل بالاتجاه العكسي للوصول لحالة الاتزان .

$Q_c = K_c$ → the system is at equilibrium.
* يعني النظام في حالة الاتزان .

$Q_c < K_c$ → System Proceeds from left to right.
* يتجه التفاعل بالاتجاه الأمامي للوصول لحالة الاتزان .

وراء كل شخص عظيم إرادته

Mcolor
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

/ /

 # Question: At the start of the reaction, there are 0.249 mol N_2, $3.21 * 10^{-2}$ mol H_2, $6.42 * 10^{-4}$ mol NH_3 in 3.5 litre. at 375°C. if the equilibrium constant K_c for the reaction $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ is 1.2 decide wether the system is at equilibrium. If it's not Predict which way the net reaction will Proceed.

*** Solution:**

$$[NH_3] = \frac{\text{moles of } NH_3}{\text{Volume (litre)}} = \frac{6.42 * 10^{-4}}{3.5} = 1.83 * 10^{-4} \ M$$

$$[N_2] = \frac{\text{moles of } N_2}{\text{Volume (litre)}} = \frac{0.249}{3.5} = 0.07 \ M$$

$$[H_2] = \frac{\text{moles of } H_2}{\text{Volume (litre)}} = \frac{3.21 * 10^{-2}}{3.5} = 9.17 * 10^{-3} \ M$$

$$Q_c = \frac{[NH_3]^2}{[N]_2 * [H_2]^3} = \frac{(1.83 * 10^{-4})^2}{(0.07) * (9.17 * 10^{-3})^3} = \boxed{0.62}$$

(c) (e)

∴ $K_c > Q_c$ ➡ system Proceeds from left to right #

∴ The system is not in equilibrium ~~

 # Question: A mixture of 0.5 mol H_2 and 0.5 mol I_2 was Placed in a 1 litre stainless steel flask at 430°C. The equilibrium K_c for the reaction $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ is 54.3. Calculate the Concentrations at equilibrium.

Solution:

	H_2	+ I_2	$\rightleftharpoons$ 2 HI
Initial	0.5	0.5	0
During / change	0.5 - x	0.5 - x	+ 2x
Equilibrium	0.5 - x	0.5 - x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{[2x]^2}{\sqrt{(0.5-x)(0.5-x)}} = \sqrt{54.3} \rightarrow \frac{2x}{0.5-x} = 7.37$$

Mcolor

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

$2x = 7.37 * (0.5 - x)$

$\therefore 2x = 3.685 - 7.37x$

$2x + 7.37x = 3.685$

$\therefore x = \frac{3.685}{(2+7.37)} = \boxed{0.393\ M}$

$[I_2] = [H_2] = 0.5 - x$

$= 0.5 - 0.393 = \boxed{0.107\ M}$

$[HI] = 2x = 2 * 0.393 = \boxed{0.786 M}$ #

#Question: At 150°C the equilibrium Constant for the reaction is 280,

$$2IBr \rightleftharpoons I_2 + Br_2$$

suppose that 0.2 mol of IBr is placed in Closed one-litre reaction vessel and the reaction was allowed to reach equilibrium. what is $[I_2]$ at equilibrium?

* Solution:

$2IBr \rightleftharpoons I_2 + Br_2$

Initial	0.2	0	0
Change	$0.2 - 2x$	$+ x$	$+ x$
equilibrium	$0.2 - 2x$	x	x

$K_c = \frac{[I_2][Br_2]}{[IBr]^2} \Rightarrow 280 = \frac{x * x}{(0.2-2x)^2}$

$\therefore \sqrt{280} = \sqrt{\frac{x^2}{(0.2-2x)^2}} \Rightarrow 16.73 = \frac{x}{0.2-2x}$

$\therefore (16.73 * 0.2) - (16.73 * 2x) = x$

$3.346 - 33.46x = x$

$3.346 = x + 33.46x$

$3.346 = x(1 + 33.46) \Rightarrow \boxed{x = 0.097\ M}$

$[I_2] = x = \boxed{0.097 M}$ #

CamScanner الممسوحة ضوئيا بـ

Question: 0.05 mol of I_2 & 0.05 mol of Br_2 were placed in a 1 litre flask and allowed to reach equilibrium. at equilibrium, the flask contains 0.084 mol of IBr. the Value of K_c for this reaction ?

$$I_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2IBr$$

* Solution:

$I_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2IBr$

Initial	0.05	0.05	0
Change	0.05 - x	0.05 - x	+ 2x
equilibrium	0.008	0.008	0.084

$\therefore 2x = 0.084 \longrightarrow \boxed{x = 0.042}$

$$K_c = \frac{[IBr]^2}{[I_2][Br_2]} = \frac{(0.084)^2}{(0.008)*(0.008)} = \boxed{110.25} \ \#$$

Le Châtelier's Principle

* If an external stress is applied to system at equilibrium, the system adjusts in such a way that the stress is partially offset as the system reaches a new equilibrium position.

* يعني إذا أثر مؤثر خارجي على نظام متزن وعمل تغير في حالات الاتزان ← يعمل النظام عكس تقليل أثر هذا المؤثر والوصول لحالة اتزان جديدة.

1 Changes in Concentrations:

ex: ⟶ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

① Increase in $[NH_3]$ ⟶ equilibrium shifts left

② Increase in $[N_2]$ or $[H_2]$ ⟶ equilibrium shifts right.

Mcolor

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

2 Change in Volume & Pressure.

ملاحظة/ تغير الضغط لا يؤثر على الـ Solid والـ Liquid
لـ تأثيره فقط على المادة في حالتها الغازية

examples:

* Increase pressure = Decreas Volume.
↳ Side with fewest moles of gas.
عند زيادة الضغط ← يتجه النظام نحو الطرف الأقل مولات من الغازات

* Decrease Pressure = Increase Volume.
↳ Side with most moles of gas.
عند تقليل الضغط ← يتجه النظام نحو الطرف الأكبر مولات من الغازات

3 Change in Temperature

Note → It's the only factor that affects the K_c.

Exothermic reaction. $A + B \rightleftharpoons C + D + energy$

1) Increase the ~~ea~~temperature → shifts to the left
↳ K decrease

2) Decrease the temperature → shifts to the right
↳ K increase.

Endothermic reaction. $A + B + energy \rightleftharpoons C + D$

1) Increase the temperature → shifts to the right.
↳ K increase.

2) Decrease the temperature → shifts to the left.
↳ K decrease.

Exothermic reaction ⇒ $\Delta H < 0$
* Endothermic reaction ⇒ $\Delta H > 0$

Mcolor
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

4 Adding a Catalyst.

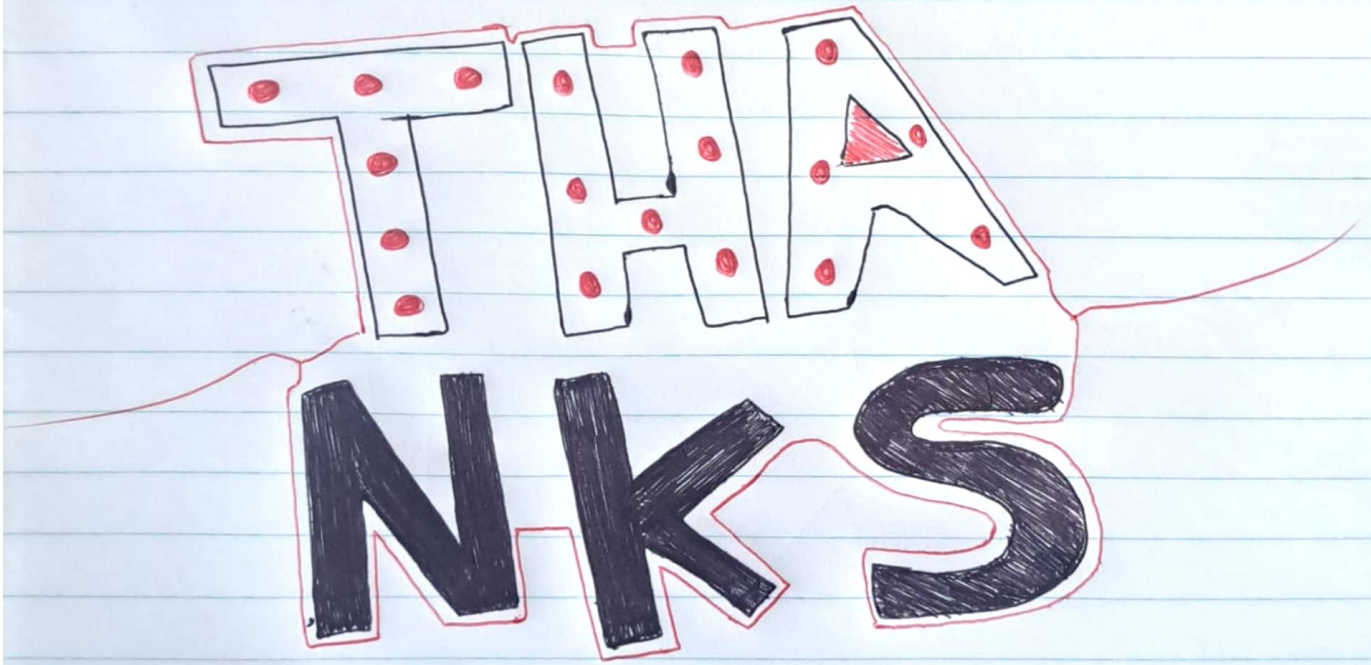
- Doesn't change equilibrium constant (K)
- Doesn't shift the Position of an equilibrium system.

- Catalyst Lowers activation energy (E_a) for both forward and reverse reactions.

يعمل العامل الحفاز على تقليل طاقة التنشيط لكلا الاتجاهين التفاعل الأمامي والتفاعل العكسي معاً.

- System will reach equilibrium Sooner.

عندما يصل النظام لحالة الاتزان بصورة أسرع.



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner